

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-053953

(43)Date of publication of application : 30.03.1983

(51)Int.Cl.

C08L101/00
//(C08L101/00
C08L 77/00)

(21)Application number : 56-153148

(71)Applicant : TAKAYANAGI MOTOO
JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1981

(72)Inventor : TAKAYANAGI MOTOO
GOTO KOHEI
IKEDA HIROHARU

(54) HYDROCARBON POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition useful as materials related to cars, having improved mechanical properties and processing properties, obtained by blending a hydrocarbon polymer with an aromatic polyamide made into ultrafine fibers.

CONSTITUTION: 0.2W20wt% aromatic polyamide[especially poly-(p-phenyleneterephthalamide)]made into ultrafine fibers having fiber diameters of $\leq 1,000\text{\AA}$; is dispersed into a hydrocarbon polymer (solvent-soluble polymer) to be reinforced, for example, the aromatic polyamide made into ultrafine fibers is dispersed into a good solvent for the matrix resin, and it is blended with the solution of the matrix resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—53953

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 101/00
// (C 08 L 101/00
77/00)

識別記号

庁内整理番号
6911—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 炭化水素系重合体組成物

① 特 願 昭56—153148

② 出 願 昭56(1981)9月28日

⑦ 発 明 者 高柳素夫
福岡市中央区谷2丁目20番20号

⑧ 発 明 者 後藤幸平
福岡市東区浜男735

⑫ 発 明 者 池田弘治

町田市成瀬台4—13—6

⑩ 出 願 人 高柳素夫

福岡市中央区谷2丁目20番20号

⑩ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

⑬ 代 理 人 弁理士 奥山尚男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素系重合体組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 繊維直径が1000 Å以下である超微細繊維化された芳香族ポリアミドを、被補強の炭化水素系重合体に対して0.2～20重量%ブレンドしてなることを特徴とする炭化水素系重合体組成物。
- (2) 炭化水素系重合体がABS樹脂である特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (3) 炭化水素系重合体がポリエチレン樹脂である特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (4) 芳香族ポリアミドがp-配向全芳香族ポリアミドである特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (5) p-配向全芳香族ポリアミドがポリ(p-

フェニレンテレフタルアミド)である特許請求の範囲第(4)項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素系重合体組成物に関する。さらに詳しくは、超微細繊維化された芳香族ポリアミドを混合してなる強化された炭化水素系重合体組成物に関する。

近年、従来の高分子素材をより苛酷な環境条件下で使用しようとしている。この目的に適合させるために、一つの方法として、繊維複合化によつてマトリックス高分子の強化をすることが行なわれている。この方法によると、複合材料の弾性係数の向上、強度の増加、線膨脹係数の低下、熱変形温度の向上を図ることができる。

この繊維強化複合材料の代表的なものとして、ガラス繊維強化プラスチック(FRP)がある。これらの繊維強化複合材料において、十分な機械的性質を維持させるには、通常20～30%以上の強化繊維を充填する必要がある。このため、

大量の強化繊維をプラスチックのマトリックス中に充填させるため、均一に分散させ難く、また、混練加工成型装置などを著るしく摩滅させる欠点を有していた。

また、充填繊維の径が大きいため、分散状態が悪くなり易く、この場合には、強度的な欠陥が生じることもある。さらに、成型物においても加工表面肌が良くなく、また精密な加工品では、複合化が困難な欠点を有していた。

本発明者らは、上記の欠点を改善すべく、鋭意検討した結果、繊維直径の著るしく小さな超微細繊維化芳香族ポリアミドを用いることにより、上記の機械的性質や加工性を改善した高分子複合体組成物が得られることを見出し、本発明に到つた。

すなわち、本発明は繊維直径が 1000\AA 以下からなる超微細繊維化された芳香族ポリアミドをマトリックス樹脂に対して $0.2\sim 20$ 重量%混合してなることを特徴とする炭化水素系重合体組成物を提供するものである。

- 3 -

超微細化繊維は、通常、電子顕微鏡で、その繊維直径、形状、寸法などを測定できる。

上記の芳香族ポリアミドは、芳香族ジアミンおよび芳香族ジカルボン酸ハライドより得られる重縮合物で、アミド結合の少なくとも 85% 以上がジアミン、ジカルボン酸ハライドに由来する芳香環に直接結合していると定義されるアラミドが挙げられる。例えば o -フェニレンフタルアミド、 m -フェニレンフタルアミド、 p -フェニレンフタルアミド、 o -フェニレンイソフタルアミド、 m -フェニレンイソフタルアミド、 p -フェニレンイソフタルアミド、 o -フェニレンテレフタルアミド、 m -フェニレンテレフタルアミド、 p -フェニレンテレフタルアミド、 $1,5$ -ナフタレンフタルアミド、 $4,4'$ -ジフェニレン- o -フタルアミド、 $4,4'$ -ジフェニレンイソフタルアミド、 $4,4'$ -ジフェニレンテレフタルアミド、 o -フェニレン- $4,4'$ -ジフェニルジカルボンアミド、 m -フェニレン- $4,4'$ -ジフェニルジカルボン

- 5 -

本発明において用いる上記超微細繊維化芳香族ポリアミドは、繊維直径が 1000\AA 以下であることが必要である。一般に繊維直径は、その長さが同じであれば、細いほど補強効果が大きく、また、繊維直径が異なつても同じアスペクト比で比較するなら、繊維が細いほど表面積が大きく、複合化をはかる場合には有効であり、少量の強化繊維の充填により補強効果が発現される。

本発明において、上記の繊維直径 1000\AA 以下の超微細繊維化芳香族ポリアミドは、これを特定制の方法で調製することができ、通常の紡糸技術では繊維直径はミクロンのオーダーにとどまり、超微細繊維化は不可能である。繊維直径が 1000\AA 以下の超微細繊維化された芳香族ポリアミドは、J. Polymer Science, Polym. Physics, 17, 115 (1979) に記載の方法もしくはこれに準じた方法により初めて調製される。

例えば、ポリ(p -フェニレンテレフタルアミド)の剪断配向させた溶液を超音波照射下のアセトン浴で凝固析出し調製される。調製され

- 4 -

アミド、 p -フェニレン- $4,4'$ -ジフェニルジカルボンアミド、 $1,4$ -ナフタレンフタルアミド、 $1,4$ -ナフタレンイソフタルアミド、 $1,4$ -ナフタレンテレフタルアミド、 $1,5$ -ナフタレンイソフタルアミド、 $1,5$ -ナフタレンテレフタルアミド、およびこれらの芳香族ジアミンのベンゼン核の一部をハロゲンで置換した化合物、さらにはこれらの芳香族ジアミンのベンゼン核の一部をビベラジン、 $2,5$ -ジメチルビベラジン、 $2,5$ -ジエチルビベラジンで置換した化合物らに代替される芳香族ジアミンのホモ重合体および共重合体、および芳香族アミノカルボン酸およびこの誘導体の自己重縮合で得られる p -ベンズアミドおよびこのベンゼン核の一部をハロゲンで置換した化合物の重合体があげられる。これらのポリアミドの中でアミド結合鎖が同軸的又は平行的に結合している直線配位性の結合を有する芳香族ポリアミド即ち p -配向全芳香族ポリアミドが、耐熱性、機械的性質の点から好ましい。具体例としては $1,4$ -フェニレン、 $4,4$ -ジ

- 6 -

フェニレン，1，4-ナフタレン，1，5-ナフタレンなどの芳香族性結合を挙げることができる。

これらの芳香族ポリアミドのうちポリ-(p-フェニレンテレフタルアミド)が機械的性質および耐熱性の他、原料モノマーの入手し易さからとくに好ましい。

上記の芳香族ポリアミドは米国特許第 3,817,941 号の方法によつて通常合成することができる。ここで用いられる芳香族ポリアミドの分子量は対数粘度 0.5 以上が補強性の点で好ましい。ここでいう対数粘度とは、96% 硫酸 100 ml 中に 0.5 g の重合体を溶解し、30℃で測定したときの相対粘度から次式により求めた値である。

$$[\eta]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\ln(\text{相対粘度})}{0.5}$$

本発明において炭化水素系重合体としては、溶剤に可溶のものであれば、任意のものを採用することができる。すなわち、 α -オレフィン、ジエン、ステレンおよびその誘導体の単独重合

- 7 -

び脂環族ポリアミドの系において濃硫酸などが知られているが、一般的に、共通溶媒による溶液ブレンドは極めてむづかしい。

また芳香族ポリアミドの融点は著しく高いので、溶液ブレンドも難しいが、超微細繊維化された芳香族ポリアミドの場合は、次の方法により、より均一に混合することが可能である。

例えば、マトリックス樹脂の良溶媒に超微細繊維化された芳香族ポリアミドを分散させて、これをマトリックス樹脂の良溶液と混合する方法、あるいは、超微細繊維化された芳香族ポリアミドを水に分散させたものをマトリックス樹脂のラテックスおよび懸濁液と混合する方法などが適用される。

芳香族ポリアミドの被補強の炭化水素系重合体への混合割合は 0.2 ~ 20 重量%であり、好ましくは 0.5 ~ 15 重量%である。混合割合が 0.2 重量%より少ないと補強効果はなく、20 重量%をこえると成型加工性を損なうことがある。

上記の超微細繊維化芳香族ポリアミドと被補

特開昭58-53953 (3)

体、および他のモノマーとのランダム、ブロック、グラフト共重合体などを用いることができ、これらの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(4-メチル1-ペンテン)、ポリステレン、1,2-ポリブタジエン、エチレン-アクリル酸共重合体(イオン塩を含む)、アクリロニトリル-ステレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ステレン-ブタジエン共重合体(ABS樹脂)、メチルメタアクリレート-ステレン-ブタジエン共重合体(MBS樹脂)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ステレン共重合体(AES樹脂)、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エステル共重合体(EAA)、ステレン-ブタジエンブロック共重合体、などを挙げることができる。

芳香族ポリアミドと被補強のマトリックス樹脂である炭化水素系重合体との共通溶媒は極めて少く、被補強マトリックス樹脂と脂肪族およ

- 8 -

び炭化水素系重合体の複合物は、通常、おのこの樹脂で用いられる配合用副資材、例えば酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、増かけ剤などを用いることができる。

なお、超微細繊維化芳香族ポリアミドで強化された複合体組成物の強化繊維の分散状態は、巨視的には、直交ニコル下での偏光顕微鏡観察から確認できる。また超微細繊維の形態については、透過型電子顕微鏡により確認できる。

本発明の特定の方法で超微細繊維化された芳香族ポリアミドで強化された炭化水素系重合体組成物は、従来にも増して高温環境下で用いられる分野、とくに自動車関係、工業材料などの分野において有用である。

以下に本発明を実施例によつてさらに詳細に説明する。

実施例 1

ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)
($[\eta]_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{30^\circ\text{C}}$ 7.1) の濃硫酸ドープを剪断力をかけ

- 9 -

- 347 -

- 10 -

ながら超音波照射下でアセトン浴で凝固し、超微細繊維を調製した。この凝固液をデカンテーションし、遠心分離により、溶媒をメチルエチルケトンにおきかえ、メチルエチルケトン分散液とした。

この超微細化繊維を透過型電子顕微鏡で観察すると100～300Åの超微細化繊維であつた。

この超微細化繊維状ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)をABS樹脂(日本合成ゴム㈱製JSR ABS 10)のメチルエチルケトン溶液(ABS樹脂濃度10重量%)に対して2.5重量%になるようにブレンドし、均一に混合させた。得られたブレンド溶液を、溶媒キャスト法および真空乾燥によりシートを得た。

さらにシートを170℃ 100 kg/cm²の熱プレスで成型し試験片を作成し、引張試験を行なった。引張試験は、標線間距離20mm、巾5mmの短冊状の試験片を使用し、引張速度50mm/分で25℃および100℃の測定温度で行なった。

このブレンド物の引張試験結果を第1表に示

した。

実施例2

実施例1で用いたポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の固有粘度 $[\eta]_{112.604}^{30^{\circ}\text{C}}$ 7.1の代わりに5.0のものを用い、実施例1で用いたABS樹脂に対して2.9重量%になるようブレンドし、実施例1と同様の加工操作を行ない、引張試験を行なった。

引張試験結果を第1表に示した。

実施例3

実施例1で用いたポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の固有粘度 $[\eta]_{112.604}^{30^{\circ}\text{C}}$ 7.1の代わりに0.85のものを用い、実施例1で用いたABS樹脂に対して3.5重量%になるようブレンドし、実施例1と同様の加工操作を行ない、引張試験を行なった。

引張試験結果を第1表に示した。

- 11 -

比較例1

実施例1で用いたABS樹脂単独に実施例1と同様な加工を行なった例である。引張試験の結果を第1表に示した。

これらの結果から少量の超微細繊維化ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の添加により、力学的性質および耐熱性が改善されることが明らかである。

比較例2

実施例1で用いた、超微細繊維化ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の代わりにポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の市販の繊維(Du Pont社製、Kevlar、繊維直径12μm長さ5mm)を同量用い、実施例1と同様にブレンドし、そのブレンド物の引張試験を行なった。結果を第1表に示した。

繊維直径の太い繊維を少量充填しても力学的性質、耐熱性の向上は期待できないことがわかる。

- 13 -

- 12 -

第1表

	弾性率 (kg/cm ²)		引張強さ (kg/cm ²)		伸び (%)	
	25℃	100℃	25℃	100℃	25℃	100℃
実施例1	14500	8200	355	135	4	128
2	13800	7000	348	120	5	130
3	12100	5100	330	110	5	125
比較例1	10500	80	276	7	15	380
2	11000	125	245	7	4	100

実施例4

実施例1で用いたABS樹脂のかわりに、低密度ポリエチレン(三菱化成社製 NOVATEC F 155)を用い、熱キシレンを用いて実施例1と同様の条件によつてブレンドし、メタノールで凝固させ、ブレンドポリマーを得た。乾燥後、160℃ 100 kg/cm²の熱プレスを行なった。引張試験の引張条件は、5mm/分で行ない、測定温度は25℃及び80℃で行なった。

試験結果を第2表に示した。

- 14 -

第2表

	弾性率 (kg/cm^2)		引張強さ (kg/cm^2)		伸び (%)	
	25℃	80℃	25℃	80℃	25℃	80℃
実施例4	1100	470	90	55	110	70
比較例3	800	283	80	41	300	340
比較例4	800	245	70	35	100	65

比較例3

実施例4で用いた低密度ポリエチレン単独に実施例1と同様に加工操作を行なった例である。この結果より、少量の超微細繊維化ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の添加により、力学的性質、耐熱性が向上していることがわかる。

比較例4

実施例4で用いた超微細繊維化ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の代わりに、市販のポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)繊維(Du Pont社製、Kevlar、繊維直径 $12\mu\text{m}$ 、長さ 5mm)を用いて実施例1と同様な加工操作を行なった例である。

繊維径の太い繊維では少量の添加ではほとんど効果がないことがわかる。

